

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

09/249,100  
90f9

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 5月12日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第128709号

出願人

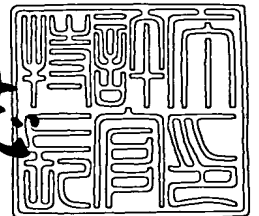
Applicant (s):

住友化学工業株式会社

1999年 2月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3004500

【書類名】 特許願

【整理番号】 P149245

【提出日】 平成10年 5月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 7/04

【発明の名称】 塩素の製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 日比 卓男

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 関 航平

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-220-3404

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094477

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 神野 直美

    【電話番号】 06-220-3404

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 平成10年特許願第 99615号

    【出願日】 平成10年 4月10日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701007

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩素の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、触媒として、ルチル結晶系の酸化チタンを含有する酸化チタンを担体を使用した担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法。

【請求項 2】 触媒がルチル結晶系の酸化チタンを 10% 以上含有する酸化チタンを担体を使用した担持酸化ルテニウム触媒である請求項 1 の製造方法。

【請求項 3】 触媒が以下の工程を含む製造法で調製された担持酸化ルテニウム触媒である請求項 1 の製造方法。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

還元工程：ルテニウム化合物担持工程で得たものを還元性水素化合物で還元する工程

酸化工程：還元工程で得たものを酸化する工程

【請求項 4】 触媒が以下の工程を含む製造法で調製された担持酸化ルテニウム触媒である請求項 1 の製造方法。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

還元性化合物処理工程：ルテニウム化合物担持工程で得たものを還元性化合物で処理する工程

酸化工程：還元性化合物処理工程で得たものを酸化する工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩素の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造できるという特徴を有する塩素の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

塩素は塩化ビニル、ホスゲンなどの原料として有用であり、塩化水素の酸化によって得られることもよく知られている。たとえば、Cu系触媒を用いたDeacon反応がよく知られている。また、たとえば、英国特許第1,046,313号公報には、ルテニウム化合物を含む触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されていて、さらにルテニウム化合物の中でも、特に塩化ルテニウム(III)が有効であるとも記載されている。また、ルテニウム化合物を担体に担持して用いる方法も記載されており、担体として、シリカゲル、アルミナ、軽石、セラミック材料が例示されている。そして、実施例として、シリカに担持した塩化ルテニウム触媒があげられている。しかしながら、該特許で述べられているシリカ担持塩化ルテニウム(III)触媒の調製法を追試して調製した触媒を用いて、実験を行ったところ、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散が激しく、工業的な使用には不都合であることがわかった。また、たとえば、ヨーロッパ特許EP0184413A2号公報には、酸化クロム触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されている。しかしながら、従来知られている方法では触媒の活性が不十分で、高い反応温度が必要となるという問題があった。

#### 【0003】

触媒の活性が低い場合にはより高い反応温度が要求されるが、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する反応は平衡反応であり、反応温度が高い場合、平衡的に不利となり、塩化水素の平衡転化率が下がる。よって、触媒が高活性であれば、反応温度を下げることができるので、反応は平衡的に有利になり、より高い塩化水素の転化率を得ることができる。また、反応温度が高い場合は、触媒成分の揮散による活性低下を招く恐れもあり、この点からも高活性で、低温で利用できる触媒の開発が望まれていた。

#### 【0004】

工業的には触媒の活性が高いことと、触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことの両方が要求される。触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことによって、触媒に含有されるルテニウムの量を少なくできるのでコスト的には有利になる。活性の高い触媒を用い、より低温で反応を行うことによって平衡的により有利な反応条件を選ぶことができる。また、触媒

の安定性の面でもより低温で反応を行うことが好ましい。

【0005】

従来はアナターゼ結晶系または非晶質の酸化チタンを担体を使用した担持酸化ルテニウム触媒が、塩化水素の酸化に高活性であったが、さらに活性の高い触媒の開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能な塩素の製造方法を提供する点に存するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、触媒として、ルチル結晶系の酸化チタンを含有する酸化チタンを担体を使用した担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法に係るものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明において使用される担持酸化ルテニウム触媒とは、ルチル結晶系の酸化チタンを含有する酸化チタンを担体を使用した担持酸化ルテニウム触媒であるが、酸化チタンとしてはルチル結晶系、アナターゼ結晶系、非晶質などが知られている。本発明に使用されるルチル結晶系の酸化チタンを含有する酸化チタンとは、X線回折分析法によって酸化チタン中のルチル結晶とアナターゼ結晶の比率を測定し、そのうちルチル結晶を含有するものを指す。測定方法については後で詳しく示す。本発明に使用する担体の化学組成が酸化チタン単独の場合はX線回折分析法による酸化チタン中のルチル結晶とアナターゼ結晶の比率からルチル結晶の割合が決定されるが、本発明には酸化チタンと他の金属酸化物との複合酸化物も含まれるので、その場合は次に示す方法によってルチル結晶の割合が決定される。酸化チタンと複合化する酸化物としては元素の酸化物があげられるが、好ましくは、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカなどがあげられる。複合酸化物中

のルチル結晶の割合は、同じくX線回折分析法による酸化チタン中のルチル結晶とアナターゼ結晶の比率からルチル結晶の割合が決定されるが、ルチル結晶を含むことが必要である。また、この際、複合酸化物中の酸化チタン以外の酸化物の含量は0～60wt%の範囲である。好ましい担体としては酸化チタン以外の金属酸化物を含まない酸化チタンがあげられる。

## 【0009】

酸化チタンはルチル結晶を含むことが必要であるが、好ましくは、ルチル結晶の比率は10%以上のものがあげられる。

## 【0010】

ルチル結晶を含む酸化チタンの調製法としては種々あげられるが、一般的に次の調製例があげられる。例えば、四塩化チタンを原料とする場合は、四塩化チタンを氷冷した水に滴下溶解して、アンモニア水溶液で中和し、水酸化チタン（オルトチタン酸）を生成させる。その後、生成した沈殿を水洗して塩素イオンを除去する。この際に、中和時の温度が20℃以上の高い温度になる場合や、洗浄した後の酸化チタンに塩素イオンが残存している場合には、焼成時に安定なルチル結晶系への転移が起こりやすくなる。また、焼成温度も600℃以上になるとルチル化が生じる（触媒調製化学、1989年、211頁、講談社）。また、例えば、四塩化チタン蒸発器に酸素-窒素混合ガスを通じて反応ガスを調製し、これを反応器に導入する。四塩化チタンと酸素との反応は400℃付近から始まり、 $TiCl_4-O_2$ 系の反応で生成する二酸化チタンはアナターゼ型が主であるが、反応温度が900℃以上になるとルチル型の生成が見られる（触媒調製化学、1989年、89頁、講談社）。また、例えば、四塩化チタンを硫酸アンモニウムの存在下に加水分解した後、焼成する方法（例えば、触媒工学講座10元素別触媒便覧、1978年、254頁、地人書館）、アナターゼ結晶系の酸化チタンを焼成する方法（例えば、金属酸化物と複合酸化物、1980年、107頁、講談社）などがあげられる。

## 【0011】

酸化チタン中のルチル結晶の割合を決定する方法は、X線回折分析法であるが、X線源としてはいろいろな線源が使用される。例えば、銅のK $\alpha$ 線などがあげ

られる。銅の  $K\alpha$  線を使用した場合、ルチル結晶の比率とアナターゼ結晶の比率はそれぞれ、 $(110)$  面の  $2\theta = 27.5$  度の回折ピークの強度と、 $(101)$  面の  $2\theta = 25.3$  度の回折ピークの強度を用いて決定する。本発明に使用する担体はルチル結晶のピーク強度とアナターゼ結晶のピーク強度の両方を有する物である。好ましくは、ルチル結晶のピーク強度とアナターゼ結晶のピーク強度の合計に対するルチル結晶のピーク強度の割合が 10% 以上のものがあげられる。

#### 【0012】

本発明は上記の担体に担持した担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法であるが、酸化ルテニウムと担体の重量比は、通常、 $0.1/99.9 \sim 20.0/80.0$  であり、好ましくは、 $0.5/99.5 \sim 15.0/85.0$  であり、より好ましくは  $1.0/99.0 \sim 15.0/85.0$  である。酸化ルテニウムの比率が低すぎると活性が低くなる場合があり、酸化ルテニウムの比率が高すぎると触媒の価格が高くなる場合がある。担持する酸化ルテニウムとしては二酸化ルテニウム、水酸化ルテニウム、などが例としてあげられる。

#### 【0013】

上記の担体を用いて担持酸化ルテニウム触媒を調製する方法としては種々の方法があげられる。

#### 【0014】

本発明において用いられる担持酸化ルテニウム触媒の調製方法の第一の例としては担体に担持したルテニウム化合物を還元性水素化合物で還元し、次に酸化して調製する方法があげられる。

#### 【0015】

担体に担持するルテニウム化合物としては、 $RuCl_3$ 、 $RuCl_3$  水和物などのルテニウム塩化物、 $K_3RuCl_6$ 、 $[RuCl_6]^{3-}$ 、 $K_2RuCl_6$  などのクロロルテニウム酸塩、 $[RuCl_5(H_2O)_4]^{2-}$ 、 $[RuCl_2(H_2O)_4]^+$  などのクロロルテニウム酸塩水和物、 $K_2RuO_4$  などのルテニウム酸の塩、 $Ru_2OCl_4$ 、 $Ru_2OCl_5$ 、 $Ru_2OCl_6$  などのルテニウムオキシ塩化物、 $K_2Ru_2OCl_{10}$ 、 $Cs_2Ru_2OCl_4$  などのルテニウムオキシ塩化物の塩、 $[Ru($



$\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ などのルテニウムアンミン錯体、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ などのルテニウムアンミン錯体の塩化物、臭化物、 $\text{RuBr}_3$ 、 $\text{RuBr}_3$ 水和物などのルテニウム臭化物、その他のルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などのルテニウムカルボニル錯体、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3$ 水和物、 $\text{Ru}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}$  (R=炭素数1-3のアルキル基)などのルテニウム有機酸塩、 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ などのルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムホスフィン錯体などの化合物などがあげられる。好ましいルテニウム化合物としては、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 $\text{RuBr}_3$ 、 $\text{RuBr}_3$ 水和物などのルテニウム臭化物などハロゲン化ルテニウム化合物があげられる。さらに好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

## 【0016】

担体に担持したルテニウム化合物を還元する還元性水素化合物としては、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_5\text{H}_9$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{K}_2\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{K}_3\text{B}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_5\text{H}_9$ 、 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ などの水素化ホウ素化合物、 $\text{LiB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ 、 $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ 、 $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$ 、などの水素化ホウ素有機金属化合物、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{NaH}$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{KH}$ などの金属水素化物、 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$ などの有機金属水素化物などがあげられる。好ましい還元剤としては $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_5\text{H}_9$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{K}_2\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{K}_3\text{B}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_5\text{H}_9$ などのアルカリ金属水素化ホウ素化合物があげられる。さらに好ましくは $\text{NaBH}_4$ があげられる。

## 【0017】

本発明に用いる担持酸化ルテニウム触媒を調製する具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

還元工程：ルテニウム化合物担持工程で得たものを還元性水素化合物で還元する工程

酸化工程：還元工程で得たものを酸化する工程

【0018】

また、本発明に用いる担持酸化ルテニウム触媒を調製する好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

還元工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウムで還元する工程

酸化工程：還元工程で得たものを酸化する工程

【0019】

また、本発明に用いる担持酸化ルテニウム触媒を調製する一層好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

還元工程：ハロゲン化ルテニウム含浸工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウムで還元する工程

アルカリ金属塩化物添加工程：還元工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物含浸工程で得たものを酸化する工程

【0020】

ハロゲン化ルテニウム担持工程は、ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程である。好ましいハロゲン化ルテニウム化合物としては、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 $\text{RuBr}_3$ 、 $\text{RuBr}_3$ 水和物などのルテニウム臭化物などハロゲン化ルテニウム化合物があげられる。さらに好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。ハロゲン化ルテニウムを担持する方法としては、含浸法、平衡吸着法などがあげられる。含浸法が好ましい方法としてあげられる。

## 【0021】

ハロゲン化ルテニウム担持工程で使用されるハロゲン化ルテニウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと担体の重量比に対応する量が通常使用される。すなわち、既に例示した触媒担体に、ハロゲン化ルテニウムの溶液を含浸させる。溶媒としては水やアルコールなどの有機溶媒が使用されるが、好ましくは水があげられる。ハロゲン化ルテニウム以外のルテニウム化合物を用いることもできるが、水に溶解しない化合物を用いる場合には、溶解する有機溶媒、例えばヘキサン、テトラヒドロフランなどが溶媒として使用される。次に、含浸したものを乾燥することもできるし、乾燥せずに還元することもできるが、乾燥する方法が好ましい例としてあげられる。含浸したものを乾燥する条件として、好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

## 【0022】

還元工程は、ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) で還元する工程である。還元工程の方法としては、ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウムの溶液に浸す方法があげられる。水素化ホウ素ナトリウム溶液としては水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液などがあげられるが、水と有機溶媒の混合溶液も使用できる。好ましくは、水とアルコールの混合溶媒が使用され、更に好ましくは、水とエタノールの混合溶媒が使用される。水素化ホウ素ナトリウムの溶液の濃度としては通常0.05～20重量%があげられ、好ましくは、0.1～10重量%があげられる。また、担持したハロゲン化ルテニウムに対する水素化ホウ素ナトリウムのモル比は、通常1.0～30があげられ、好ましくは2.0～15があげられる。触媒は還元された後、水で洗浄してもよいし、次のアルカリ金属塩化物添加工程の操作であるアルカリ金属塩化物水溶液で洗浄する工程の操作を行ってもよい。好ましくは、還元後水で洗浄し、乾燥する方法があげられる。

## 【0023】

水素化ホウ素ナトリウム以外の還元性化合物で還元を行うこともできるが、その場合には非プロトン性の無水溶媒が好ましく使用される。例えばトルエン溶媒を用いて水素化ホウ素ナトリウム以外の還元性水素化化合物でルテニウム化合物

を担持したものを還元することが例としてあげられる。

【0024】

アルカリ金属塩化物添加工程は、還元工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程である。この工程は、担持酸化ルテニウム触媒を調製する上で必須の工程ではないが、該工程を行うことによって触媒の活性が一層向上する。すなわち、次の酸化工程で触媒を酸化するが、その際に、アルカリ金属塩の存在下、担持金属ルテニウムを酸化することにより高活性な担持酸化ルテニウムに変換することが好ましい調製例である。

【0025】

アルカリ金属塩としては、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどのアルカリ金属の塩化物をあげることができ、好ましくは塩化カリウム、塩化ナトリウム、更に好ましくは塩化カリウムである。

【0026】

ここで、アルカリ金属塩／ルテニウムのモル比は、0.01～10が好ましく、0.1～5が更に好ましい。アルカリ金属塩の使用量が過少であると十分な高活性触媒が得られず、一方アルカリ金属塩の使用量が過多であると工業的にコスト高を招く。

【0027】

アルカリ金属塩化物水溶液の添加方法としては、洗浄、乾燥された担持金属ルテニウム触媒に含浸する方法があげられるが、還元工程で還元された担持金属ルテニウム触媒を水で洗浄しないで、アルカリ金属塩化物水溶液で洗浄して含浸する方法もあげられる。

【0028】

アルカリ金属塩化物を添加した後、触媒は通常乾燥される。

【0029】

酸化工程は、還元工程で得たものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いない場合）であるか、又はアルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いた場合）である。酸化工程としては、空気中で焼成する方法をあげることができる。酸素を含有する気体中で、

アルカリ金属塩の存在下、担持金属ルテニウムを焼成することにより高活性な担持酸化ルテニウムに酸化することが好ましい調製例である。酸素を含有する気体としては、通常空気が用いられる。

## 【0030】

焼成温度は、通常100～600℃であり、好ましくは280～450℃である。焼成温度が低すぎると金属ルテニウム粒子が多く残存し、触媒活性が不十分となる場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起こり、触媒活性が低下する。焼成時間は、通常30分～10時間である。

## 【0031】

この場合、アルカリ金属塩の存在下に焼成することが好ましい。この方法により、より細かい粒子の酸化ルテニウムを生成し、アルカリ金属塩の実質的な非存在下に焼成するのに比べて、より高い触媒活性を得ることができる。

## 【0032】

焼成により、担体に担持された金属ルテニウムは担持酸化ルテニウム触媒に変換される。金属ルテニウムが酸化ルテニウムに変換されたことはX線回折やXPS（X線光電子分光）などの分析により確認することができる。なお、金属ルテニウムは、その実質上の全量が酸化ルテニウムに変換されていることが好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、金属ルテニウムが残留していることも許容され得る。

## 【0033】

担持金属ルテニウムを酸化した後に、残存しているアルカリ金属塩化物を水洗、乾燥する方法が好ましい調製方法である。焼成時に含有されているアルカリ金属塩化物は水で十分洗浄されることが好ましい。洗浄後のアルカリ金属塩化物の残存量を測定する方法としては濾液に硝酸銀水溶液を加えて白濁の有無を調べる方法がある。しかし本触媒の触媒活性を損ねない範囲でアルカリ金属塩化物が残存していてもかまわない。

## 【0034】

洗浄した触媒は次に乾燥することが好ましい調製方法である。乾燥する条件は好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

## 【0035】

以上の工程で製造された担持酸化ルテニウム触媒は高活性であり、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法に卓効を示す。

## 【0036】

本発明において使用される担持酸化ルテニウム触媒の調製方法の第二の例としては、担体に担持したルテニウム化合物を還元性化合物で処理し、次に酸化して調製する方法があげられる。

## 【0037】

担体に担持するルテニウム化合物としては、担持酸化ルテニウム触媒の調製方法の第一の例のところであげたルテニウム化合物と同じものが例としてあげられる。

## 【0038】

好ましいルテニウム化合物としては、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 $\text{RuBr}_3$ 、 $\text{RuBr}_3$ 水和物などのルテニウム臭化物などハロゲン化ルテニウム化合物があげられる。さらに好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

## 【0039】

担体にルテニウム化合物を担持する方法としては、含浸法、平衡吸着法などがあげられる。

## 【0040】

担体に担持したルテニウム化合物を処理する還元性化合物としてはヒドラジン、メタノール、ホルムアルデヒド、または、ヒドラジン、メタノール、ホルムアルデヒドの水溶液やアルコールなどの有機溶媒の溶液があげられるが、好ましくは、ヒドラジンおよびヒドラジンの溶液があげられる。

## 【0041】

担体に担持したルテニウム化合物を還元性化合物で処理する方法としては、ルテニウム化合物を担体に担持した後に乾燥し、還元性化合物、または、還元性化合物の溶液に浸漬したり、還元性化合物、または、還元性化合物の溶液を含浸したりする方法があげられる。

【0042】

還元性化合物で処理した後にアルカリ金属塩化物を添加する方法も好ましい方法である。

【0043】

次いで、酸化する方法としては、空气中で焼成する方法が例としてあげられる。

【0044】

本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する具体例として、以下の工程を含む調製方法をあげることができる。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ルテニウム化合物担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

還元性化合物処理工程：アルカリ処理工程で得たものを還元性化合物で処理する工程

酸化工程：還元性化合物処理工程で得たものを酸化する工程

【0045】

また、本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

ヒドラジン処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得たものを酸化する工程

【0046】

また、本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する一層好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する

## 工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

ヒドラジン処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程

アルカリ金属塩化物添加工程：ヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程

### 【0047】

ハロゲン化ルテニウム担持工程は、ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程である。担体に担持するルテニウム化合物としては、既に例示した種々のルテニウム化合物があげられるが、その中でも、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 $\text{RuBr}_3$ 、 $\text{RuBr}_3$ 水和物などのルテニウム臭化物などルテニウムのハロゲン化物が好ましい例としてあげられる。好ましいハロゲン化ルテニウムとしては、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 $\text{RuBr}_3$ 、 $\text{RuBr}_3$ 水和物などのルテニウム臭化物があげられる。さらに好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

### 【0048】

ハロゲン化ルテニウム担持工程で使用されるハロゲン化ルテニウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと担体の重量比に対応する量が通常使用される。すなわち、既に例示した触媒担体に、ハロゲン化ルテニウムの溶液を含浸させる、平衡吸着させるなどの方法で担持する。溶媒としては水やアルコールなどの有機溶媒が使用されるが、好ましくは水があげられる。次に含浸したものを乾燥することもできるし、乾燥せずにアルカリ処理することもできるが、乾燥する方法が好ましい例としてあげられる。含浸したものを乾燥する条件として、好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

### 【0049】

アルカリ処理工程はハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程である。アルカリ処理工程で使用されるアルカリはアルカリ金属の水



酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、およびアンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどの水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液などがあげられる。アルカリとしては、好ましくはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、が用いられる。溶媒としては水が好ましく用いられる。アルカリの濃度は用いるアルカリによって異なるが、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ mol/l}$ があげられる。ハロゲン化ルテニウムとアルカリのモル比はハロゲン化ルテニウム1モルに対して例えば水酸化ナトリウムであれば3モルが当量であるが、好ましくはハロゲン化ルテニウムの $0.1 \sim 20$ 倍当量のアルカリが使用される。アルカリを添加する方法としては、アルカリの溶液に含浸する、アルカリの溶液に浸漬するなどの方法がある。アルカリの溶液に含浸する時間は通常 $1 \sim 60$ 分であるが、含浸する時間が長いと触媒の活性が低下するので、好ましくは、 $1 \sim 10$ 分があげられる。温度は好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ が用いられるが、より好ましくは $10 \sim 60^\circ\text{C}$ があげられる。

#### 【0050】

ヒドラジン処理工程はアルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程である。ヒドラジンで処理する方法としては、ヒドラジンの溶液に含浸する、ヒドラジンの溶液に浸漬するなどの方法がある。前工程でアルカリ処理を行った担持ハロゲン化ルテニウムとアルカリ溶液は混合された状態で、ヒドラジン溶液に加えられてもかまわないし、アルカリ溶液を濾別してからヒドラジン溶液に加えてもかまわない。担持ハロゲン化ルテニウムにアルカリを含浸した後、直ちにヒドラジン溶液に加える方法が好ましい方法としてあげられる。ヒドラジン処理工程で使用されるヒドラジンの濃度は、好ましくは $0.1 \text{ mol/l}$ 以上があげられるが、ヒドラジン-水和物などのヒドラジン水和物をそのまま用いてもよい。あるいはアルコールなどの有機溶媒の溶液として使用される。好ましくは、水溶液あるいはヒドラジン水和物が用いられる。ヒドラジンは無水物も一水和物も使用できる。ハロゲン化ルテニウムとヒドラジンのモル比は、好ましくはハロゲン化ルテニウムの $0.1 \sim 20$ 倍モルが使用される。ヒドラジンの溶液に浸漬する時間は好ましくは $5 \text{分} \sim 1 \text{時間}$ があげられるが、より好ましくは、 $10 \sim 30$ 分があげられる。温度は、好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ があげられるが、より好まし

くは、10～60℃があげられる。ヒドラジン溶液に浸漬した後に好ましくは、触媒は溶液と濾別される。

## 【0051】

より好ましい方法としては、ヒドラジン処理工程で製造した触媒を洗浄してアルカリおよびヒドラジンを除去し、乾燥して、次のアルカリ金属塩化物添加工程でアルカリ金属塩化物を添加した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。

## 【0052】

さらに好ましい方法としては、ヒドラジン処理工程で製造した触媒を、アルカリ金属塩化物の水溶液で洗浄した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。この方法は、アルカリおよびヒドラジンの除去とアルカリ金属塩化物の添加を同じ工程で行えるため好ましい。

## 【0053】

アルカリ金属塩化物添加工程はヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程である。この工程は、担持酸化ルテニウム触媒を調製する上で必須の工程ではないが、該工程を行うことによって触媒の活性が一層向上する。すなわち、次の酸化工程で触媒を酸化するが、その際に、アルカリ金属塩の存在下、ヒドラジン処理した触媒を酸化することにより高活性な担持酸化ルテニウムに変換することが好ましい調製例である。

## 【0054】

アルカリ金属塩化物としては、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどのアルカリ金属の塩化物をあげることができ、好ましくは塩化カリウム、塩化ナトリウム、さらに好ましくは塩化カリウムである。ここで、アルカリ金属塩／ルテニウムのモル比は、0.01～10が好ましく、0.1～5.0がさらに好ましい。アルカリ金属塩の使用量が過少であると十分な高活性触媒が得られず、一方アルカリ金属塩の使用量が過多であると工業的にコスト高を招く。

## 【0055】

アルカリ金属塩化物の添加方法としては、洗浄、乾燥されたヒドラジン処理ルテニウム触媒にアルカリ金属塩化物の水溶液を含浸する方法があげられるが、ヒドラジン処理されたルテニウム触媒を水で洗浄しないで、アルカリ金属塩化物水

溶液で洗浄して含浸する方法がさらに好ましい方法としてあげられる。

【0056】

触媒の洗浄の際に pH を調整する目的でアルカリ金属塩化物の水溶液に塩酸を添加することもできる。アルカリ金属塩化物の水溶液の濃度は好ましくは 0.01 ~ 10 mol/l があげられるが、より好ましくは、0.1 ~ 5 mol/l があげられる。

【0057】

洗浄の目的はアルカリおよびヒドラジンを除去することであるが、本発明の効果を損ねない範囲でアルカリおよびヒドラジンを残存させることもできる。

【0058】

アルカリ金属塩化物を含浸した後、触媒は通常乾燥される。乾燥条件は、好ましくは 50 ~ 200℃ であり、好ましくは 1 ~ 10 時間である。

【0059】

酸化工程はヒドラジン処理工程で得られたものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いない場合）であるか、またはアルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いた場合）である。酸化工程としては空気中で焼成する方法をあげることができる。酸素を含有する気体中で、アルカリ金属塩の存在下、ヒドラジン処理したものを焼成することにより高活性な担持酸化ルテニウムに酸化することが好ましい調製例である。酸素を含有する気体としては、通常は空気があげられる。

【0060】

焼成温度は、好ましくは 100 ~ 600℃ であり、より好ましくは 280 ~ 450℃ である。焼成温度が低すぎるとヒドラジン処理により生成した粒子が酸化ルテニウム前駆体のまま多く残存し、触媒活性が不十分となる場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起こり、触媒活性が低下する。焼成時間は、好ましくは 30 分 ~ 10 時間である。

【0061】

この場合、アルカリ金属塩の存在下に焼成することが重要である。この方法により、より細かい粒子の酸化ルテニウムを生成し、アルカリ金属塩の実質的な非

存在下に焼成するのに比べて、より高い触媒活性を得ることができる。

【0062】

焼成により、担体に担持されたヒドラジン処理により生成した粒子は担持酸化ルテニウム触媒に変換される。ヒドラジン処理により生成した粒子が酸化ルテニウムに変換されたことはX線回折やXPS（X線光電子分光）などの分析により確認することができる。なお、ヒドラジン処理により生成した粒子は、その実質上の全量が酸化ルテニウムに変換されていることが好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、ヒドラジン処理により生成した粒子が残留していることも許容され得る。

【0063】

ヒドラジン処理をしたものを酸化処理をした後に、残存しているアルカリ金属塩化物を水洗、乾燥する方法が好ましい調製方法である。焼成時に含有されているアルカリ金属塩化物は水で十分洗浄されることが好ましい。洗浄後のアルカリ金属塩化物の残存量を測定する方法としては濾液に硝酸銀水溶液を加えて白濁の有無を調べる方法がある。しかし本触媒の触媒活性を損ねない範囲でアルカリ金属塩化物が残存していてもかまわない。

【0064】

洗浄した触媒は次に乾燥することが好ましい調製方法である。乾燥する条件は好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

【0065】

以上の工程で製造された担持酸化ルテニウム触媒は高活性であり、塩化ルテニウムを水素で還元した触媒を酸化して調製した触媒よりも高活性であった。また、従来の塩化ルテニウムをヒドラジン処理し、酸化処理した触媒よりも、アルカリ前処理してヒドラジン処理し、酸化処理した触媒の方が高活性であった。

【0066】

本発明は、上記の触媒を用いて、塩化水素を酸素により酸化することにより塩素を得るものである。塩素を得るにあたり、反応方式としては固定床又は流動層等の流通方式があげられ、通常固定床気相流通方式、気相流動層流通方式などの気相反応が好ましく採用される。固定床式は反応ガスと触媒の分離が不要であり

、原料ガスと触媒の接触を十分行うことができるので高転化率を達成できるなどの利点がある。また、流動層方式は反応器内の除熱を十分に行うことができ、反応器内の温度分布幅を小さくできる利点がある。

## 【0067】

反応温度は、高温の場合、高酸化状態のルテニウム酸化物の揮散が生じるのでより低い温度で反応することが望まれ、 $100\sim 500^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $200\sim 380^{\circ}\text{C}$ があげられる。反応圧は通常大気圧 $\sim 50$ 気圧程度である。酸素原料としては、空気をそのまま使用してもよいし、純酸素を使用してもよいが、好ましくは不活性な窒素ガスを装置外に放出する際に他の成分も同時に放出されるので不活性ガスを含まない純酸素があげられる。塩化水素に対する酸素の理論モル量は $1/4$ モルであるが、理論量の $0.1\sim 10$ 倍供給するのが通常である。また、触媒の使用量は、固定床気相流通方式の場合で、大気圧下原料塩化水素の供給速度との比 $GH\text{SV}$ で表わすと、通常 $10\sim 20000\text{h}^{-1}$ 程度である。

## 【0068】

## 【実施例】

以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例より限定されるものではない。

## 【0069】

## 実施例 1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（日本アエロジル社製、P25） $10.1\text{g}$ に、あらかじめ市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量 $37.3\text{wt}\%$ ） $0.41\text{g}$ を $3.5\text{g}$ の純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、次に、 $60^{\circ}\text{C}$ で2時間乾燥した。乾燥後、乳鉢で触媒をよく粉碎し、ダークグリーン色の粉末を得た。この粉末を水素化ホウ素ナトリウムで還元するために水素化ホウ素ナトリウム $0.50\text{g}$ をエタノール $100.0\text{g}$ に溶解した溶液を調製し、氷浴で冷却した。この水素化ホウ素ナトリウム溶液に、塩化ルテニウムを担持した酸化チタンを全量攪拌しながら加えた。加えると同時に発泡が起きた。1時間後、上澄み液をデカンテーションにより除去した。

次に500mlの純水を加え、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは9.3、5回目の洗浄液のpHは4.2であった。濾別した触媒粉末に2N塩化カリウム溶液を加えて攪拌した後、再び触媒粉末を濾別した。この操作を3回繰り返した。加えた塩化カリウム溶液の量は1回目48.1g、2回目52.9g、3回目47.2gであった。得られたケーキを60℃で4時間乾燥し、灰色粉末を得た。次いで、空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成した。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、触媒を濾別した。この操作を5回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この触媒を60℃で4時間乾燥することにより、9.2gの青灰色粉末を得た。得られた粉末を成形し、8.6～16.0メッシュとすることで、酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.9 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.5 \text{ 重量\% であった。}$$

使用した酸化チタン粉末を以下の条件でX線回折分析を行った。

装置                      ローターフレックスRU200B（リガク社製）

X線                      Cu K $\alpha$ 線

X線出力                40kV-40mA

発散スリット          1°

散乱スリット          1°

受光スリット          0.15mm

走査速度                1°/min

走査範囲                5.0～75.0°

カウンターモノクロメーター      湾曲結晶モノクロメーター使用

2 $\theta$  = 27.4° のルチル結晶のピーク強度381cpsと2 $\theta$  = 25.3° のアナターゼ結晶のピーク強度1914cpsとの合計値に対するルチルピーク強度の割合は17%であった。これからルチル結晶の割合は17%であった。

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを1~2mm球の市販の酸化チタン担体（堺化学CS-300S-12）5gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径12mm）に充填した。塩化水素ガスを195ml/min、酸素ガスを198ml/min（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温（ホットスポット）を300℃とした。反応開始2.0時間後の時点で、反応管出口のガスを30%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。

下式により求めた単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $5.56 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

単位触媒重量当りの塩素生成活性（ $\text{mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ ）＝単位時間当りの出口塩素生成量（ $\text{mol/min}$ ）／触媒重量（g）

【0070】

## 実施例2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（日本アエロジル社製、P25）10.1gに、あらかじめ市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3wt%）0.40gを3.4gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、次に、60℃で2時間乾燥した。乾燥後、乳鉢で触媒をよく粉碎し、ダークグリーン色の粉末を得た。この粉末を2N水酸化カリウム溶液2.1gと純水30.2gからなる溶液中に浸しフラスコを超音波洗浄機に入れながら攪拌した。1分後、攪拌中の懸濁液にヒドラジン1水和物0.59gと純水5.1gからなる溶液を加え、ヒドラジンで還元した。加えると同時に発泡が起きた。15分後、500mlの純水を加えて、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは7.8、5回目の洗浄液のpHは6.0であった。濾別した触媒粉末に2N塩化カリウム溶液を加えて攪拌した後に再び触媒粉末を濾別した。この操作を3回繰り返した。加えた塩化カリウム溶液の量は1回目53.6g、2回目62.4g、3回目39.4gであった。得られたケーキを60℃で4時間乾燥し、ベージュ色粉末を得

た。次いで、空气中で、室温から 350℃まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成した。焼成後、500 ml の純水を加えて攪拌した後、触媒を濾別した。この操作を 5 回繰り返す、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この触媒を 60℃で 4 時間乾燥することにより、8.4 g の青灰色粉末を得た。得られた粉末を成形し、8.6~16.0 メッシュとすることで、酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.9 \text{ 重量\% であつた。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.4 \text{ 重量\% であつた。}$$

ルチル結晶の割合は 17% であつた。

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを 187 ml/min、酸素ガスを 199 ml/min で流通させ、内温を 301℃とした以外は実施例 1 の反応方法に準拠して行った。反応開始 2.0 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は  $5.33 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$  であつた。

#### 【0071】

#### 実施例 3

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（日本アエロジル社製、P25）19.7 g に、あらかじめ市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 37.3 wt%）0.81 g を 6.0 g の純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、次に、60℃で 2 時間乾燥した。乾燥後、乳鉢で触媒をよく粉碎し、ダークグリーン色の粉末を得た。この粉末を水素化ホウ素ナトリウムで還元するために水素化ホウ素ナトリウム 1.00 g をエタノール 199.7 g に溶解した溶液を調製し、氷浴で冷却した。この水素化ホウ素ナトリウム溶液に、塩化ルテニウムを担持した酸化チタンを全量攪拌しながら加えた。加えると同時に発泡が起きた。1 時間後、上澄み液をデカンテーションにより除去した。次に 500 ml の純水を加え、30 分間洗浄した後、濾別した。この操作を 5 回くりかえした。この時の 1 回目の洗浄液の pH は 9.8、5 回目の洗浄液の pH は



6. 6であった。得られたケーキを60℃で4時間乾燥した。青灰色の粉末18.0gを得た。次に、得られた粉末に塩化カリウム0.66gと純水9.0gからなる水溶液を含浸した。次いで、空気中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成した。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、触媒を濾別した。この操作を5回繰り返す、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この触媒を60℃で4時間乾燥することにより、17.3gの青灰色粉末を得た。得られた粉末を成形し、8.6～16.0メッシュとすることで、酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 2.0 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.5 \text{ 重量\% であった。}$$

ルチル結晶の割合は17%であった。

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、内温を299℃とした以外は実施例1の反応方法に準拠して行った。反応開始2.0時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.41 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0072】

#### 実施例4

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（石原産業社製、PT-101）20.0gに、あらかじめ市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3wt%）0.81gを7.2gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、次に、60℃で2時間乾燥した。乾燥後、乳鉢で触媒をよく粉碎し、ダークグリーン色の粉末を得た。この粉末を水素化ホウ素ナトリウムで還元するために水素化ホウ素ナトリウム1.01gをエタノール209.9gに溶解した溶液を調製し、氷浴で冷却した。この水素化ホウ素ナトリウム溶液に、塩化ルテニウムを担持した酸化チタンを全量攪拌しながら加えた。加えると同時に発泡が起きた。1時間後、上澄み液をデカンテーションにより除去した。

次に 500 ml の純水を加え、30 分間洗浄した後、濾別した。この操作を 5 回くりかえした。この時の 1 回目の洗浄液の pH は 9.4、5 回目の洗浄液の pH は 6.9 であった。得られたケーキを 60℃ で 4 時間乾燥した。灰色の粉末 19.0 g を得た。次に、得られた粉末に塩化カリウム 0.71 g と純水 7.0 g からなる水溶液を含浸した。次いで、空気中で、室温から 350℃ まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成した。焼成後、500 ml の純水を加えて攪拌した後、触媒を濾別した。この操作を 5 回繰り返す、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この触媒を 60℃ で 4 時間乾燥することにより、18.1 g の青灰色粉末を得た。得られた粉末を成形し、8.6～16.0 メッシュとすることで、酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.9 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.5 \text{ 重量\% であった。}$$

使用した酸化チタン粉末 (PT-101) を実施例 1 と同様の条件で X 線回折分析を行った結果、 $2\theta = 27.4^\circ$  のルチル結晶のピーク強度 2608 cps に対し、 $2\theta = 25.3^\circ$  のアナターゼ結晶のピークは認められず、これからルチル結晶の割合は 100% であった。

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを 187 ml/min、酸素ガスを 199 ml/min で流通させた以外は実施例 1 の反応方法に準拠して行った。反応開始 2.0 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は  $4.05 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$  であった。

【0073】

#### 実施例 5

次の方法により触媒を調製した。すなわち、あらかじめ市販の塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 37.3 wt%) 0.81 g を 6.4 g の純水に溶解して水溶液を調製し、酸化チタン粉末 (日本アエロジル社製、P25) 2

0.0 gに含浸した。次に、60℃で2時間乾燥した。乾燥後、乳鉢で触媒をよく粉碎し、ダークグリーン色の粉末20.3 gを得た。この操作と同様の操作を9回繰り返して、183.8 gのダークグリーン色の粉末を得た。

次に、この粉末のうち10.4 gを、室温で2Nに調製した水酸化カリウム溶液2.1 gと純水30.1 gからなる混合溶液に超音波洗浄機中で1分間浸漬した。次に浸漬したものと溶液との懸濁液に、室温でヒドラジン1水和物溶液0.61 gと純水5.0 gからなる溶液を、窒素中、超音波をかけながら注加した。注加した際に溶液に発泡が観察された。発砲がなくなるまで15分間放置した後、上澄み液を濾別により除去した。次に500 mlの純水を加え、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは9.1、5回目の洗浄液のpHは7.4であった。濾別した触媒粉末に2N塩化カリウム溶液を加えて攪拌した後に再び触媒粉末を濾別した。この操作を3回繰り返した。加えた塩化カリウム溶液の量は1回目54.4 g、2回目52.1 g、3回目52.9 gであった。水酸化カリウム溶液に浸す操作からの手順を同様に6回繰り返して、107.1 gのケーキを得た。得られたケーキの内53.1 gを60℃で4時間乾燥し、灰色粉末34.1 gを得た。次いで、空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成した。焼成後、500 mlの純水を加えて攪拌した後、触媒を濾別した。この操作を21回繰り返して、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この触媒を60℃で4時間乾燥することにより、28.0 gの青灰色粉末を得た。得られた粉末を成形し、8.6～16.0メッシュとすることで、酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.9 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.5 \text{ 重量\% であった。}$$

使用した酸化チタン粉末を実施例1と同様の条件でX線回折分析を行ったところ、ルチル結晶の割合は17%であった。

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒17.8 gを同一

のガラス反応管に2つのゾーンに分割して充填した。ガラス反応管の内径は15 mmで内部に外径6 mmの熱電対保護管を入れた。上部のゾーンは酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒5.9 gと2 mm球の市販のアルミナ担体（ニッカトー社製、SSA995）23.6 gをよく混合することにより触媒を希釈して充填した。下部のゾーンは酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒11.9 gを希釈せずに充填した。塩化水素ガスを96 ml/min、酸素ガスを53 ml/min（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に上部から下部へ流通させ供給した。ガラス反応管の上部のゾーンを電気炉で加熱し、内温（ホットスポット）を361℃とした。同様に下部のゾーンを内温（ホットスポット）を295℃とした。反応開始4.5時間後の時点で、反応管出口のガスを30%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。その結果、塩化水素の転化率は93.0%であった。

また、塩化水素ガスを146 ml/min、酸素ガスを74 ml/min（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に供給し、上部のゾーンの内温を360℃とし、下部のゾーンの内温を300℃とした以外は前述の反応方法に準拠して行ったところ、反応開始4.5時間後の時点で塩化水素の転化率は91.6%であった。

#### 【0074】

##### 比較例 1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、純水380.9 gを十分氷浴で冷却し、攪拌しながら四塩化チタン（和光純薬社製）202.5 gを1時間かけて滴下した。得られた溶液を純水1021 gと室温混合した。次いで、得られた溶液に室温で25重量%アンモニア水322.8 gを2時間かけて滴下した後、30分間攪拌を続けた。滴下後の溶液のpHは8.1であった。生成した白色沈殿の上澄み液をデカンテーションにより除去した。得られた白色沈殿に1 Lの純水を加え、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を16回繰り返した。次に、得られた沈殿を60℃で4時間乾燥し、90.4 gの白色粉末を得た。この粉末42.7 gを分取し、空気中で、室温から500℃まで80分で昇温し、同温度

で5時間焼成することにより、38.1gの白色固体を得た。得られた固体を粉碎し、酸化チタン粉末を得た。

得られた酸化チタン粉末20.4gにあらかじめ市販の塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3wt%) 0.82gを7.2gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、次に、60℃で2時間乾燥した。乾燥後、乳鉢で触媒をよく粉碎し、ダークグリーン色の粉末を得た。この粉末を水素化ホウ素ナトリウムで還元するために水素化ホウ素ナトリウム1.03gをエタノール202.6gに溶解した溶液を調製し、氷浴で冷却した。この水素化ホウ素ナトリウム溶液に、塩化ルテニウムを担持した酸化チタンを全量攪拌しながら加えた。加えると同時に発泡が起きた。1時間後、上澄み液をデカンテーションにより除去した。次に500mlの純水を加え、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは9.0、5回目の洗浄液のpHは4.5であった。得られたケーキを60℃で4時間乾燥した。黒色の粉末19.9gを得た。次に、得られた粉末に塩化カリウム0.73gと純水7.1gからなる水溶液を含浸した。次いで、空気中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成した。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、触媒を濾別した。この操作を5回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この触媒を60℃で4時間乾燥することにより、19.1gの黒色粉末を得た。得られた粉末を成形し、8.6～16.0メッシュとすることで、酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.9 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.5 \text{ 重量\% であった。}$$

使用した酸化チタン粉末を実施例1と同様の条件でX線回折分析を行った結果、 $2\theta = 25.3^\circ$ のアナターゼ結晶のピーク強度1015cpsに対し、 $2\theta = 27.4^\circ$ のルチル結晶のピークは認められず、これからルチル結晶の割合は0%であった。

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、実施例1の反応方法に準拠して行った。反応開始2.0時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $2.12 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0075】

#### 比較例2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物 ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量35.5%) 0.70gを水4.0gに溶解した。水溶液をよく攪拌した後、12~18.5メッシュにそろえ、空气中500℃で1時間乾燥したシリカ(富士シリシア(株)製 キャリアクトG-10) 5.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを100ml/minの窒素気流下、室温から100℃まで30分で昇温し、同温度で2時間乾燥した後、室温まで放冷し、黒色固体を得た。得られた固体を100ml/minの空気気流下、室温から250℃まで1時間30分で昇温し、同温度で3時間乾燥した後、室温まで放冷し、5.37gの黒色のシリカ担持塩化ルテニウム触媒を得た。なお、ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.5 \text{重量\%} \text{であった。}$$

この様にして得られたシリカ担持塩化ルテニウム触媒2.5gを酸化チタン担体で希釈せず、実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素をガスを202ml/minで流通させ、酸素ガスを213ml/minで流通させ、内温を301℃とした以外は実施例1に準拠して行った。反応開始1.7時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.49 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0076】

#### 比較例3

次の方法により触媒を調製した。すなわち、球状酸化チタン(堺化学工業(株)製、CS-300)を乳鉢で粉碎し、粉状にしたもの8.0gと二酸化ルテニウム粉末(NEケムキャット(株)製)0.53gとを乳鉢ですりつぶしながらよく混合した後、12~18.5メッシュに成形して、酸化ルテニウム酸化チ

タン混合触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は 6.2 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は 4.7 重量%であった。

使用した酸化チタン粉末を以下の条件で X 線回折分析を行った。

装置            ローターフレックス RU200B (リガク社製)

X 線            Cu K $\alpha$  線

X 線出力        50 kV-100 mA

発散スリット   0.5°

散乱スリット   1°

受光スリット   0.15 mm

走査速度        2° /min

走査範囲        5.0~70.0°

カウンターモノクロメーター    平板結晶モノクロメーター使用

$2\theta = 25.3^\circ$  のアナターゼ結晶のピーク強度 3980 cps に対し、 $2\theta = 27.4^\circ$  のルチル結晶のピークは認められず、これからルチル結晶の割合は 0%であった。

この様にして得られた酸化ルテニウム酸化チタン混合触媒 2.5 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを 199 ml/min、酸素ガスを 194 ml/min で流通させ、内温を 299℃ とした以外は実施例 1 に準拠して行った。反応開始 2.3 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は、 $0.83 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g 触媒}$  であった。

【0077】

#### 比較例 4

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販のオルトけい酸テトラエチル 41.7 g を 186 ml のエタノールに溶解し、室温で攪拌しながらチタニウムテトライソプロポキシド 56.8 g を注加し、室温で 30 分間攪拌した。次に、233 ml の純水に酢酸 0.14 g を溶解することで調製した  $0.01 \text{ mol/l}$  酢酸水溶液にエタノール 93 ml をよく混合した水溶液を上記溶液に滴下した。滴下するに従って白色の沈殿を生成した。滴下終了後、同じく室温で 30 分間攪拌した後、攪拌したまま加熱し 102℃ のオイルバス上で 1 時間リフラックス

させた。この時の液温は80℃であった。次に、この液を放冷した後ガラスフィルターで濾過し、500mlの純水で洗浄し、再度濾過した。この操作を2回繰り返した後、空气中60℃で4時間乾燥し、室温～550℃まで1時間で昇温し同温度で3時間焼成することにより、27.4gの白色な固体を得た。得られた固体を粉碎し、チタニアシリカ粉末を得た。

得られたチタニアシリカ粉末8.0gに市販の塩化ルテニウム水和物 ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量35.5%) 1.13gを水8.2gに溶解した液を含浸させた後、空气中60℃で1時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次に担持したものを水素50ml/min、窒素100ml/minの混合気流下、室温から300℃まで1時間30分で昇温し、同温度で1時間還元した後、室温まで放冷し、灰褐色のチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末8.4gを得た。

得られたチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末8.4gを100ml/minの空気気流下で、室温から600℃まで3時間20分で昇温し、同温度で3時間焼成することにより、8.5gの灰色の粉末を得た。得られた粉末を成形し、12～18.5メッシュとすることで、チタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6.2 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\% であった。}$$

この様にして得られたチタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒2.5gを酸化チタン担体で希釈せず、実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを180ml/min、酸素ガスを180ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して行った。反応開始1.8時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は  $0.46 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$  であった。

【0078】

#### 比較例5

次の方法により触媒を調製した。すなわち、1～2mmφの球形の酸化チタン担体（堺化学工業製、CS-300S-12）10.1gに、あらかじめ市販の



塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 37.3 重量%) 1.34 g を 3.74 g の純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、次に、空气中 60℃ で 4 時間乾燥した。黒褐色の固体が得られた。この固体を水素還元するために、水素 (20 ml/min) と窒素 (200 ml/min) の混合気流下室温から 250℃ まで 2 時間で昇温し、同温度で 8 時間還元した。還元後、10.3 g の黒色固体が得られた。次に、得られた固体を空气中で 350℃ まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成した。10.6 g の黒色触媒が得られた。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.1 \text{ 重量\% であつた。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\% であつた。}$$

使用した酸化チタン粉末 (CS-300S-12) を実施例 1 と同様の条件で X 線回折分析を行った結果、 $2\theta = 25.3^\circ$  のアナターゼ結晶のピーク強度 1824 cps に対し、 $2\theta = 27.4^\circ$  のルチル結晶のピークは認められず、これからルチル結晶の割合は 0% であつた。

この様にして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを 187 ml/min、酸素ガスを 199 ml/min で流通させた以外は実施例 1 に準拠して行った。反応開始 2.0 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は  $2.89 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$  であつた。

【0079】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であつて、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能な塩素の製造方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能な塩素の製造方法を提供する。

【解決手段】 塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、触媒として、ルチル結晶系の酸化チタンを含有する酸化チタンを担体を使用した担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100093285

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内

【氏名又は名称】 久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内

【氏名又は名称】 神野 直美

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社